

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 C 18
C 07 C 12

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 a, 19/01



10

Offenlegungsschrift 2166 126

11

Aktenzeichen: P 21 66 126.7

21

Anmeldetag: 12. März 1971

22

Offenlegungstag: 26. April 1973

43

Ausstellungspriorität: --

30

Unionspriorität

32

Datum: 20. März 1970 9. Juli 1970 5. Oktober 1970

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 23740-70 60034-70 87366-70

54

Bezeichnung: Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene in Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: 2 112 705

71

Anmelder: Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Meissner, W., Dipl.-Ing.; Meisner, P. E., Dipl.-Ing.; Presting, H. J., Dipl.-Ing.; Tischer, H., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 1000 Berlin und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Chikatsu, Tatsusuke; Yoshida, Yoshinori; Shimokawa, Shinichi; Akimoto, Toshio; Yokkaichi (Japan)

DT 2166 126

PATENTANWÄLTE

DIPL. ING. WALTER MEI ER
DIPL. ING. PETER E. MEISSNER
DIPL. ING. H.-JOACHIM PRESTING
BERLIN

DIPL. ING. HERBERT TISCHER
MÜNCHEN

2166126

1 BERLIN 33 (GRUNEWALD), den
HERBERTSTRASSE 22

/Ha.

JAPAN SYNTHETIC RUBBER COMPANY LIMITED,
1, Kyobashi, 1-chome, Chuo-ku, T o k y o , Japan.

Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene und insbesondere ein Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene in organischen Lösungsmitteln bei relativ hohen Temperaturen.

Es sind Verfahren zur extraktiven Destillation oder Absorption durch Lösungsmittel zum Trennen und Raffinieren von Butadien oder Isopren in hoher Ausbeute bekannt, bzw. von C_4 -Kohlenwasserstofffraktionen von gespaltenem Schweröl, das Butadien, Butan, Butylen und Isobutylen als Hauptbestandteile enthält, oder von C_5 -Kohlenwasserstofffraktion, die Pentan, Penten, Isopren und Piperylen als Hauptbestandteile enthält.

Für derartige Verfahren werden Lösungsmittel, wie Acetonitril (ACN), N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAC) und Furfural angewandt.

Üblicherweise ist von den oben angegebenen konjugierten Dienen bekannt, daß dieselben bei Normaltemperatur mittels Sauerstoff oder dgl., der in den Lösungsmitteln vorliegt, leicht oxidierbar sind und dazu neigen, Polymere bei längerem Stehenlassen zu bilden. Bei dem Abtrennen oder Raffination mittels her-

- 2 -

309817/1123

Büro Berlin

Telegraphisch: BHB 60 17/100 23 82
Telefonisch: Inventur Berlin

Telegraphisch: W. Meissner, Berliner Bank AG, Dep. Nr. 12
Telefonisch: W. Meissner, Kurfürstendamm 130, Konto Nr. 96 716

Telegraphisch: W. Meissner, Berlin West 12 102

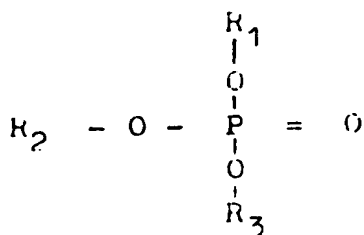
kömmlicher extraktiver Destillation oder Absorptionsverfahren wird ein Lösungsmittel enthaltendes Butadien oder Isopren unvermeidbar Temperaturen über dem Siedepunkt der C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoff-Fractionen, z.B. über $70^{\circ}C$, unterworfen. Als Ergebnis wird die Polymerisation von Butadien oder Isopren in dem Lösungsmittel beschleunigt und das Polymerisationsprodukt abgeschieden. Eine derartige Polymerabscheidung bedingt zahlreiche Schwierigkeiten. Z.B. wird ein dünner Polymerfilm auf der Innenwand der Vorrichtung gebildet, die Auslässe werden verstopft, und die Extraktionswirkung geht zurück, wodurch ein über mehrere Stunden währender kontinuierlicher Betrieb schwierig wird.

Aus der DT-OS 1 816 826 ist bekannt, eine Lösung von Butadien in Dimethylformamid bei Überdruck und einer Temperatur von $155^{\circ}C$ mit 2,4-Dinitroanilin in Gegenwart von Eisenrost zu stabilisieren. Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Verhinderung der Polymerisation von Butadien in einem Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen besteht darin, daß man Furfurol, Benzaldehyd oder aromatische Nitroverbindungen der gegebenenfalls mit Rost in Berührung kommenden Butadienlösung zusetzt (DT-OS 1 543 061).

Die bisherigen Vorschläge, auf die die Technik zurückgreifen konnte, haben jedoch noch nicht zu voll befriedigenden Resultaten geführt.

Aufgabe der Erfindung war das Auffinden eines verbesserten Verfahrens zum Verhindern der Polymerisation von konjugierten Dien in Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur.

Hierzu wird in der deutschen Patentanmeldung P 21 12 705.9-42 ein Verfahren vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß einem das konjugierte Dien enthaltenden Lösungsmittel als Inhibitor ein organischer Phosphorsäureester der allgemeinen Formel :



zugesetzt wird, wobei R_1 , R_2 und R_3 Phenylgruppen oder kernsubstituierte Phenylgruppen, deren Substituenten Alkyl-, Phenyl- oder Halogenreste sind; Alkylgruppen, halogensubstituierte Alkylgruppen oder Allylgruppen bedeuten.

Einen weiteren gleichwertigen Vorschlag gibt die Erfindung:

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene in Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe : Pyridin, kernsubstituierte Abkömmlinge des Pyridins, deren Substituenten Alkylgruppen sind, Chinolin, kernsubstituierte Abkömmlinge des Chinolins, deren Substituenten Alkylgruppen sind, und Anthracen, einem das konjugierte Dien enthaltenden Lösungsmittel als Inhibitor zugesetzt werden.

Als Lösungsmittel kommen hier ACN, NMP, DMF oder DMAC zwecks Extraktion des konjugierten Diens in Betracht.

Beispiele für Verbindungen, die Alkylgruppen in dem Kernsubstituenten des Pyridins darstellen, sind: Pikoline, wie 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, und 4-Methylpyridin; Lutidine, wie 2,3-Dimethylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2-Äthylpyridin, und 3 Äthylpyridin; Collidine, wie 2-Methyl-4-äthylpyridin, 2-Methyl-5-äthylpyridin, 2-Propylpyridin, 2-Isopropylpyridin und 2,4,5-Trimethylpyridin; und Parvoline, wie 2,3,4,5-Tetramethylpyridin und 2-Butylpyridin. Beispiele für Verbindungen, deren Alkylgruppen in dem Kern des Chinolin substituiert sind, sind: Alkylchinoline, wie 2-Methylchinolin, 3-Methylchinolin, 2,3-Dimethylchinolin, 3,4-Dimethylchinolin, 2-Äthylchinolin und 4-Äthylchinolin.

Diese Polymerisationsinhibitoren können entweder zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene bei hohen Temperaturen angewandt werden oder dienen der Kettenüberführung der Polymerisation, wobei das Erzeugen jeglichen lösungsmittelunlöslichen Polymer verhindert wird.

Diese Polymerisationsinhibitoren erweisen sich als sehr wirksam, wenn dieselben einzeln angewandt werden. Die Wirkung des Verhinderns der Polymerisation konjugierter Diene, die durch Zusatz dieser Verbindungen nach der Erfindung erreicht wird, wird jedoch wesentlich vergrößert, wenn die Verbindungen in Kombination mit einer größeren Anzahl Verbindungen, z.B. Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumsulfid, Phenolverbindungen und aromatischen Aminverbindungen verwendet werden, die gewöhnlich als Polymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien für ungesättigte Verbindungen Anwendung finden. Dies ergibt sich daraus, daß die Polymerisationsinhibitoren vom Standpunkt ihres Mechanismus aus in zwei Arten eingeteilt werden können, d.h. Inhibitor für Radikalkettenreaktion und Peroxid-Zersetzungs- mittel und es wird in Betracht gezogen, daß die Polymerherstellung bezogen wird auf die Zweistufen Radikalinitiation und das Radikalwachstum. Somit macht es das erfindungsgemäße Verfahren möglich, die Wirkung des Verhinderns der Polymerisation konjugierter Diene in einem Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen bemerkenswert zu verhindern unter Heranziehen der synergistischen Wirkung der zwei Substanzen, die unterschiedliche Polymerisations- Inhibitionsfähigkeiten besitzen. Die kombinierte Anwendung unterschiedlicher Inhibitoren erweist sich als besonders wirksam beim Verhindern der Polymerisation von Isopren.

Die bekannten Polymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien für ungesättigte Verbindungen, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Inhibitoren angewandt werden, sind:

- (1) NaNO_2 , KNO_2 , Na_2S , Methylenblau und Mercaptobenzothiazol;
- (2) Phenolverbindungen, z.B. Hydrochinon, wie 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon und 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon, Phenole, wie o-Phenyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-phenylphenol,

butyliertes Hydroxytoluol und p-Methoxyphenol; Kresole, wie 2,6-di-tert.-Butyl-p-kresol, Brenz-Katechine, wie Di-tert.-butylbrenzkatechine und p-tert.-Butylbrenzkatechin, Bisphenole, wie 2,2'-Methylenbis (4-methyl-6-tert.-butylphenol) und 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert.-butylphenol); Naphthole, wie alpha-Naphthol, beta-Naphthol, 1,1'-Methylenbis-2-naphthol; und Aminophenole, wie p-Aminophenol und 2,6-Di-tert.-butyl-alpha-dimethylenamin-p-kresol und

(3) Aromatische Aminverbindungen, z.B. p,p'-Diaminodiphenylmethan, N-Phenyl-alpha-naphthylamin, N-phenyl-beta-naphthylamin, p-Isopropoxydiphenylamin, 4,4'-Dimethoxydiphenylamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin, N,N'-Diphenyläthylendiamin, N,N'-Di-o-tolyläthylendiamin, N,N'-Naphthylendiamin, Octyldiphenylamine (mono- und di-) und 2,4-Diaminotoluol.

Erfindungsgemäß wird die Wirkung des Verhinderns der Polymerisation von Butadien und Isopren sogar in Gegenwart von Eisenrost ausreichend erzielt, von dem allgemein angenommen wird, daß er zu der Polymerisation von Dienen führt. Hierdurch wird das Anwenden kostspieliger Spezialstähle als Ausrüstungsmaterial ausgeschaltet und es wird möglich den kontinuierlichen Betrieb über eine ausgedehnte Zeitspanne hin aufrechtzuerhalten.

Die zuzusetzenden Mengen der Polymerisationsinhibitoren können in Übereinstimmung mit der Art und dem Wassergehalt des Lösungsmittels und der angewandten Betriebsbedingungen verändert werden. Gewöhnlich wird jedoch der Zweck erreicht durch Zusatz zunächst der Inhibitoren, z.B. Pyridin, Chinolin, Anthracen, die kernsubstituierten Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins etc. in einer Menge von 0,01 bis 10%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% auf der Gewichtsgrundlage des Lösungsmittels, und sodann Zusatz der zweiten Inhibitoren, z.B. Natriumnitrit, Phenolverbindungen, aromatische Aminverbindungen usw. in einer Menge von 0,001 bis 5%, vorzugsweise 0,005 bis 1% auf der Gewichtsgrundlage des Lösungsmittels.

- 6 -

Diese nach den obigen zwei Gruppen klassifizierten Inhibitoren können einzeln oder in Kombination zugesetzt werden, um den angestrebten Effekt zu erzielen.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es werden 70 Teile 5 Gew.% Wasser enthaltendes Acetonitril mit einer C_4 -Kohlenwasserstoff-Fraktion der in der Tabelle I angegebenen Zusammensetzung vermischt. Jedes der erhaltenen Gemische wird mit unterschiedlichen Inhibitoren 70 Stunden lang in Gegenwart von Eisenoxid in einem hermetisch verschlossenen Gefäß bei einer Temperatur von 120°C unter einem Druck von 5 kg/cm^2 behandelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle I

<u>Bestandteil</u>	<u>Gehalt (Gew.%)</u>
Allen	0,002
Methylacetylen	0,019
Isobutan	2,605
Isobuten	32,755
1-Buten	22,096
1,3-Butadien	33,847
n-Butan 1	2,400
trans-2-Buten	4,541
cis-2-Buten	1,690
Vinylacetylen	0,041
Äthylacetylen	0,003
1,2-Butadien	0,001
	<hr/> 100,000

Tabelle II

Nr. Polymerisationsinhibitor		Zustand n. Polymer-	
1. Inhibitoren	Gew. %	2. Inhibitoren	der Wärme- gehalt
		ppm	umsetzung Gew. %
1	kein	kein	Polymer lagert sich ab 10,6
2	kein	Natriumnitrit 100	geringfügig weiß 4,2
3	kein	p-tert.-Butylkatechin 100	wird weiß 7,3
4	Pyridin 1,0	Natriumnitrit 100	klar 0,5
5	Chinolin 1,0	" 100	klar 1,2
6	Anthracen 1,0	" 100	klar 0,5

Beispiel 2

Es werden 80 Teile 5 Gew. % Wasser enthaltendes Acetonitril und 20 Teile Butadien in ein hermetisch geschlossenes Gefäß eingeführt. Die erhaltenen Gemische werden mit verschiedenen Inhibitoren unter Wärme 70 Stunden lang in Gegenwart von Eisenoxid bei einer Temperatur von 120°C und einem Druck von 5 kg/cm² behandelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III wiedergegeben.

Tabell III

Nr.	1. Inhibitor	Polymerisations-Inhibitor Gew. %	2. Inhibitor	ppm	Zustand nach der Wärmebehandlung	Polymergehalt Gew. %
1	kein		kein		wird weiß, Polymer Ablagerung	10,4
2	kein		Natriumnitrit	200	wird geringfügig weiß	3,2
3	kein		p-tert-Butylbenz- katechin	200	"	4,1
4	Pyridin	0,5	kein		"	2,2
5	"	0,5	Natriumnitrit	200	klar	0,7
6	"	1,0	p-tert.-Butyl- benzkatechin	200	"	0,8
7	alpha-Pikolin	1,0	Natriumnitrit	100	"	0,5
8	2-Methyl-5-äthyl- pyridin	1,0	"	100	"	0,4
9	Chinolin	0,5	kein		ziemlich weiß	1,7
10	"	0,5	Natriumnitrit	100	klar	0,1
11	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	200	klar	0,4
12	2-Methylchinon	1,0	Natriumnitrit	100	klar	0,8
13	Anthracen	0,5	kein		wird geringfügig weiß	1,5
14	"	1,0	Natriumnitrit	100	klar	1,0

305817/1123

Es werden Versuche unter den gleichen Bedingungen wie weiter oben beschrieben mit der Ausnahme durchgeführt, daß das Lösungsmittel Acetonitril durch DMF, NMP oder DMAC ersetzt wird. In jedem Falle führt der Zusatz von 100 ppm Natriumnitrit allein zu einem Weißwerden der Lösung in 70 Stunden, während das Anwenden von lediglich Pyridin, Chinolin oder Anthracen (0,5 Gew.%) die Lösung noch 70 Stunden später klar hält. Die Durchsichtigkeit der Lösung wird sogar noch längere Zeitspannen aufrechterhalten durch die kombinierte Anwendung von 100 ppm Natriumnitrit und einem der Inhibitoren.

Beispiel 3

Es werden 70 Teile Acetonitril, das 5 Gew. % Wasser enthält, und 30 Teile Isopren vermischt unter Zusatz der verschiedenen, weiter unten aufgezeigten Inhibitoren. Die entsprechenden Gemische werden in Gegenwart von Eisenoxid bei 120°C umgesetzt und die Eigenschaftender Produkte untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV (siehe S. 10)

Tabelle IV

Nr.	Polymerisations-Inhibitor			ppm	Zustand nach dem Erhitzen	
	1. Inhibitoren	Gew. %	2. Inhibitoren		24 h	48 h
1	kein		kein		Polymer- ablage- rung	
2	"		Natriumnitrit	200	geringfü- gig weiß	Polymer- ablagerung
3	"		p-tert.-Butyl- brenzkatechin	200	Polymerab- lagerung	-
4	Pyridin	0,5	kein		zieml. trübe	Polymer- ablagerung
5	"	0,5	Natriumnitrit	200	klar	klar
6	"	1,0	"	100	"	"
7	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	200	geringfü- gig weiß	ziemlich trübe
8	Chinolin	0,5	kein		zieml. trübe	Polymerabl.
9	"	0,5	Natriumnitrit	200	klar	klar
10	"	1,0	"	100	"	;"
11	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	200	geringfü- gig weiß	zieml. trübe
12	Anthracen	0,5	kein		zieml. trübe	Polym r- ablagerung
13	"	0,5	Natriumnitrit	200	klar	klar
14	"	1,0	"	100	"	"
15	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	200	geringfü- gig weiß	zieml. trübe

Es werden Versuche unter den gleichen Bedingungen wie bei den Versuchen 4,5,8, 9, 12 und 13 in der Tabelle IV angegeben mit der Ausnahme durchgeführt, daß Acetonitril durch N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid ersetzt wird. Es wird sodann bei den Bedingungen entsprechend denjenigen der Versuche 4, 8 und 12 eine geringfügige Trübung in 24 Stunden beobachtet, während

bei den Bedingungen entsprechend denjenigen nach den Versuchen 5,9 und 13 die Extraktionslösungen klar bleiben.

Beispiel 4

Es werden Versuche unter den gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 6 beschrieben durchgeführt mit der Ausnahme, daß 0,5 Gew.% Pyridin und 100 ppm Natriumnitrit als Inhibitoren angewandt werden.

Der Betrieb wird 5 Tage lang fortgesetzt, jedoch zeigt die Extraktionslösung keine Veränderungen und bleibt klar. Wenn Pyridin durch Chinolin oder Anthracen ersetzt wird, werden ähnliche Ergebnisse wie mit Pyridin erhielt.

Bei Nichtvorliegen von Pyridin, Chinolin, Anthracen oder Natriumnitrit beginnt die Extraktionslösung weiß zu werden und trübe in 10 Stunden und es scheidet sich in 20 Stunden ein leicht orangefarbiges Polymer ab.

Beispiel 5

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 8 angegeben, werden Prüflösungen unter Zusatz verschiedener in der Tabell IX angegebener Inhibitoren hergestellt und die Gemische werden in Gegenwart von Eisenoxid bei 120°C umgesetzt und sodann die Eigenschaften der Produkte geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V

Nr.	Polymerisations-Inhibitor		Zustand nach dem Erhitzen		ppm	
	1. Inhibitoren	Gew. %	24 h	48 h		
1	2-Methylpyridin	0,5	kein	ziemlich trübe	200	Polymerablagerung
2	"	0,5	Natriumnitrit	klar	200	klar
3	"	1,0	"	"	100	"
4	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	geringfügig weiß	200	ziemlich trübe
5	2,3-Dimethyl- pyridin	0,5	kein	ziemlich trübe		Polymer-Ablagerung
6	"	0,5	Natriumnitrit	klar	200	klar
7	"	1,0	"	"	100	"
8	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	geringfügig weiß	200	ziemlich trübe
9	2-Methyl-d-äthyl- pyridin	0,5	kein	ziemlich trübe		Polymer-Ablagerung
10	"	0,5	Natriumnitrit	klar	200	klar
11	"	1,0	"	"	100	"
12	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	geringfügig weiß	200	ziemlich trübe
13	2-Methylchinolin	0,5	kein	ziemlich trübe		Polymer-Ablagerung
14	"	0,5	Natriumnitrit	klar	200	klar
15	"	1,0	"	"	100	"
16	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	geringfügig weiß	200	ziemlich trübe
17	4-Äthylchinolin	0,5	kein	ziemlich trübe		Polymer-Ablagerung
18	"	0,5	Natriumnitrit	klar	200	klar
19	"	1,0	"	"	100	"
20	"	1,0	p-tert.-Butyl- brenzkatechin	geringfügig weiß	200	ziemlich trübe

309817/1123

- 13 -

2166126
9. JAN. 1973Patentansprüche

1. Verfahren zum Verhindern der Polymerisation konjugierter Diene in Lösungsmitteln bei hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe: Pyridin, kernsubstituierte Abkömmlinge des Pyridins, deren Substituenten Alkylgruppen sind, Chinolin, kernsubstituierte Abkömmlinge des Chinolins, deren Substituenten Alkylgruppen sind, und Anthracen, einem das konjugierte Dien enthaltenden Lösungsmittel als Inhibitor zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweiter Polymerisationsinhibitor ein bekannter Polymerisationsinhibitor oder Antioxidant für ungesättigte Verbindungen zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kernsubstituierte Abkömmlinge des Pyridins Pikoline, wie 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin und 4-Methylpyridin; Lutidine, wie 2,3-Dimethylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin; 2-Äthylpyridin und 3-Äthylpyridin; Kollidine, wie 2-Methyl-4-äthylpyridin, 2-Methyl-5-äthylpyridin, 2-Propylpyridin, 2-Isopropylpyridin und 2,4,5-Trimethylpyridin; und Parvoline, wie 2,3,4,5-Tetramethylpyridin und 2-Butylpyridin eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kernsubstituierte Abkömmlinge des Chinolins Alkylchinoline, wie 2-Methylchinolin, 3-Methylchinolin, 2,3-Dimethylchinolin, 3,4-Dimethylchinolin, 2-Äthylchinolin und 4-Äthylchinolin, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Polymerisationsinhibitor Natriumnitrit, Kaliumnitrit, Natriumsulfid, eine Phenolverbindung oder eine aromatische Aminverbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsinhibitor Natriumnitrit ist.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Isopren als konjugiertes Dien enthält.

Dipl.-Ing. P. E. Meissner
Patentanwalt

2.